

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра аналитической химии
Лаборатория рентгеновской спектроскопии

***Рентгеноэлектронный анализ
многофазных оксидных систем***

Курсовая работа студента 212 группы
Д. М. Куцко

Научный руководитель
к. ф.-м. н., с. н. с. Н. В. Алов

Преподаватель
к. х. н., доц. Н. А. Пасекова

Москва – 2002

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
1.1. МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	4
1.1.1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр.....	4
1.1.2. Глубина отбора аналитической информации.....	5
1.1.3. Качественный анализ.....	6
1.1.4. Аппаратурное оформление метода.....	6
1.1.5. Количественный анализ.....	7
1.1.6. Возможности метода и его применение.....	8
1.1.7. Место РФЭС в анализе поверхности.....	10
1.2. ИМПЛАНТАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИОНОВ В МЕТАЛЛЫ.....	10
2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ	12
2.1. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ.....	12
2.2. ОБРАБОТКА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ.....	12
2.2.1. Оцифровка рентгеноэлектронных спектров.....	12
2.2.2. Подбор параметров.....	12
2.2.3. Рентгеноэлектронные спектры многофазных оксидных систем.....	14
2.2.4. Деконволюция рентгеноэлектронных спектров.....	14
4. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО МОЛИБДЕНА	18
ВЫВОДЫ	20
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	21

Введение

Наряду с определением элементного состава актуальной задачей современной аналитической химии является количественное определение фазового состава поверхности твердого тела, поскольку именно поверхность во многом определяет различные физико-химические свойства твердого тела. Наиболее перспективным методом исследования элементного и фазового состава поверхностных слоев твердых тел является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Определение фазового состава поверхностных слоев методом РФЭС основано на анализе тонкой структуры рентгеноэлектронных спектров. Целью настоящей курсовой работы является разработка методики количественного рентгеноэлектронного определения фазового состава поверхности твердого тела, а также её апробация на примере многофазных оксидных систем молибдена, полученных с помощью ионной имплантации кислорода.

1. Литературный обзор

1.1. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

1.1.1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр

Воздействие пучка рентгеновского излучения приводит к эмиссии электронов с поверхности образца [1-3]. Схематически процесс эмиссии фотоэлектрона представлен на рис. 1.

Электронный спектр представляет собой распределение эмитируемых электронов по кинетическим энергиям. Пример рентгеноэлектронного спектра приведен на рис. 2. Поскольку энергия источника возбуждения составляет единицы кэВ [1, 2], то эмиссия электронов происходит с внутренних электронных уровней атома. Обычно в электронном спектре присутствует небольшое число характеристических линий. Фоновый сигнал электронного спектра формируется неупруго рассеянными электронами. Процесс фотоэмиссии является неупругим, если энергия фотоэлектрона изменяется (обычно уменьшается) в промежутке времени между фотоэмиссией из атома в твердом теле и детектированием в спектрометре [1].

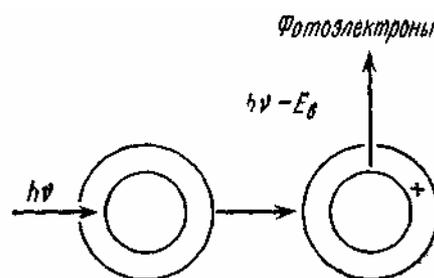


Рис. 1. Процесс, лежащий в основе метода РФЭС [3].

Для обозначения фотоэлектронных линий используют набор символов, характери-

Для обозначения фотоэлектронных линий используют набор символов, характери-

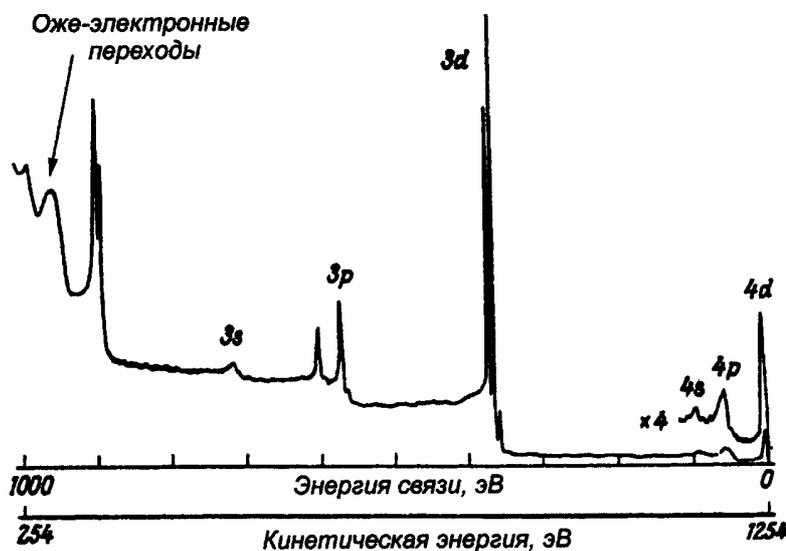


Рис. 2. Пример рентгеновского фотоэлектронного спектра [2].

зующих энергетическое состояние соответствующего электрона в атоме, например:

$$\text{Au } 4f_{7/2},$$

где Au – символ элемента; 4 – главное квантовое число уровня, с которого произошла эмиссия фотоэлектрона; f – буквенный индекс орбитального квантового числа; $7/2$ – мультиплетность [1, 2].

Ширина пиков, которая определяется как полная ширина на половине высоты ΔE , является сверткой нескольких компонентов, дающих вклад в полную ширину

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2},$$

где ΔE_n – естественная ширина остоного уровня, ΔE_p – ширина источника фотонов (рентгеновской линии) и ΔE_a – разрешение анализатора; все эти величины представляют собой полную ширину на полувысоте. При выводе уравнения предполагалось, что все составляющие имеют гауссов контур [2].

Прежде, чем обсуждать причины истинной вторичной структуры в спектре, необходимо идентифицировать источники "ложных" пиков низкой интенсивности.

Стандартные рентгеновские источники немонохроматичны. Наряду с наиболее интенсивными линиями, магниевые и алюминевые аноды дают также ряд линий низкой интенсивности, называемых рентгеновскими сателлитами. Рентгеновские сателлиты возникают вследствие возбуждений, причиной которых являются примесные элементы в рентгеновском источнике [2].

Мультиплетное расщепление пиков остоных уровней может возникать, когда система имеет неспаренные электроны на валентных уровнях.

1.1.2. Глубина отбора аналитической информации

Важной характеристикой метода электронной спектроскопии является глубина отбора аналитической информации. Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в РФЭС много больше глубины выхода эмитированных электронов, эффективная глубина отбора аналитической информации определяется последним фактором. Критерием в данном случае служит средняя длина свободного пробега (СДСП) фотоэлектрона. По определению, СДСП электрона — это расстояние, при прохождении которого пучком электронов в твердом теле число электронов с данной энергией в этом пучке уменьшается в e раз. СДСП электрона в твердом теле — сложная функция природы материала, его химического состава и структуры. Для подавляющего большинства материалов в диапазоне энергий 200—1500 эВ (рабочем диапазоне энергий для РФЭС):

$$\Lambda = E_{кин}^{0,5-0,9},$$

где Λ – СДСП фотоэлектрона; $E_{кин}$ – кинетическая энергия эмитируемого электрона [1].

Универсальная эмпирическая зависимость СДСП электрона от его кинетической энергии приведена на рис. 3.

До 99% фотоэлектронов выходит из поверхностного слоя толщиной 3Λ . Для «разреженных матриц» (например, полимерных материалов) глубина отбора аналитической информации составляет 5–10 нм, а для «плотных матриц» (например, металлов) – 2–3 нм. Столь малая глубина отбора аналитической информации обуславливает высокую чувствительность методов электронной спектроскопии к состоянию поверхности образца: распределению элементов по глубине, наличию загрязнений, шероховатости поверхности. Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения СДСП электрона [1].

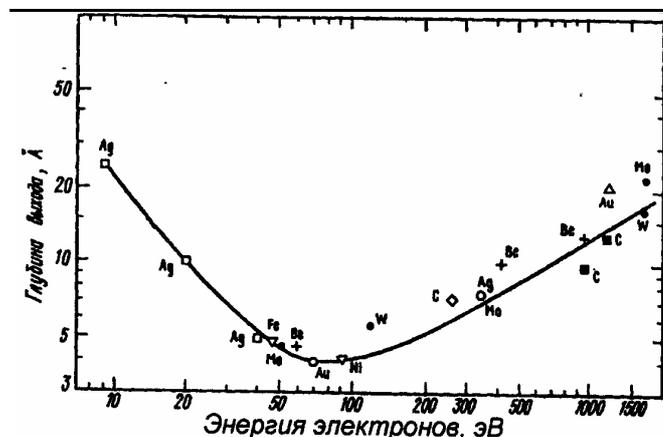


Рис. 3. Универсальная эмпирическая зависимость СДСП электрона от его кинетической энергии [2].

распределению элементов по глубине, наличию загрязнений, шероховатости поверхности. Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения СДСП электрона [1].

1.1.3. Качественный анализ

Основой качественного рентгеноэлектронного анализа является закон фотоэффекта, установленный Эйнштейном:

$$E_{кин} = h\nu - E_{св} + \phi,$$

где $E_{кин}$ — кинетическая энергия фотоэлектрона; $h\nu$ — энергия кванта рентгеновского излучения; $E_{св}$ — энергия связи электрона в атоме; ϕ — работа выхода электрона материала спектрометра (значение этого параметра в эксперименте сводят к нулю).

Аналитическая сущность этого закона проста. Известно, что значения энергий электронов в атоме индивидуальны для каждого элемента. Поэтому, если для возбуждения фотоэмиссии использовать монохроматическое рентгеновское излучение, то кинетические энергии фотоэлектронов окажутся характеристичными [3].

1.1.4. Аппаратурное оформление метода

Схема электронного спектрометра приведена на рис. 4. Основные узлы электронного спектрометра – источник возбуждения, устройство крепления и ввода образца, энергоанализатор, детектор электронов – помещены в камеру, в которой поддерживают сверх-

высокий вакуум (СВВ; 10^{-6} – 10^{-8} Па). Условия СВВ необходимы по двум причинам. Во-первых, вероятность рассеяния вторичных электронов, эмитируемых поверхностью образца, на молекулах остаточного газа в камере анализа должна быть ничтожно мала. Во-вторых, при исследовании образцов с высокочистой поверхностью скорость ее загрязнения при адсорбции молекул остаточного газа должна быть невелика (обычно один монослой за 30 мин).

Для возбуждения электронного спектра в РФЭС используют «мягкое» характеристическое рентгеновское излучение (несколько кэВ). Классический источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка. Наиболее часто используют характеристическое $MgK\alpha$ - (1253,6 эВ) и $AlK\alpha$ - излучение (1486,6 эВ), что обусловлено относительно малой спектральной шириной этих линий (0,7 и 0,85 эВ соответственно) [2, 3].

Главный узел электронного спектрометра – энергоанализатор – устройство, позволяющее последовательно направлять на детектор электроны с разными кинетическими энергиями. В основе работы энергоанализатора лежит зависимость кривизны траектории движения электрона в электромагнитном поле от его кинетической энергии. Для РФЭС обычно используют электростатический полусферический энергоанализатор, обладающий достаточно высоким спектральным разрешением.

В качестве детектора в электронной спектроскопии используют электронный умножитель – пропорциональный счетчик электронов, усиливающий сигнал до 10^{6-7} раз. Важной рабочей характеристикой электронного спектрометра является аппаратная функция $A(E_{кин})$ – произведение функции пропускания электронооптической системы спектрометра, энергоанализатора и эффективности детектирования электронов. Интенсивность электронной линии в спектре растет с увеличением значения аппаратной функции [1, 2].

1.1.5. Количественный анализ

Интенсивность фотоэлектронной линии элемента (I) пропорциональна потоку воз-

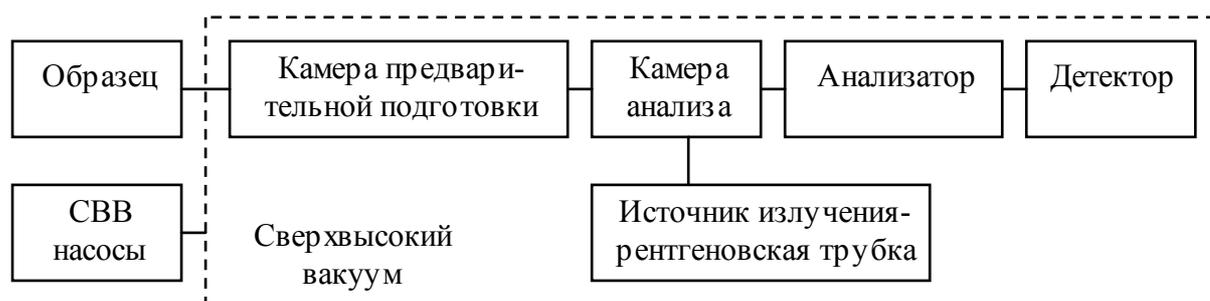


Рис. 4. Схема электронного спектрометра.

буждающего рентгеновского излучения (F), значению аппаратной функции электронного спектрометра (A), СДСП фотоэлектрона (Λ), сечению (вероятности) фотоионизации соответствующего электронного уровня атома (σ) и атомной плотности определяемого элемента (n – среднее число атомов определяемого элемента, приходящееся на единицу площади поверхности образца):

$$I = F A \Lambda \sigma n.$$

Вычислить абсолютное содержание элемента на поверхности произвольного материала с использованием данного уравнения нельзя, поскольку отдельные его фундаментальные параметры очень трудно, а иногда и невозможно определить с достаточной точностью теоретически или экспериментально. Поэтому обычно ограничиваются проведением относительного рентгеноэлектронного анализа, позволяющего оценить долю каждого элемента, присутствующего на поверхности образца. В этом случае исключают из расчетной формулы параметры и коэффициенты, значение которых неизвестно и не зависит от положения линии в электронном спектре. Для выполнения рутинного анализа используют приблизительную формулу:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i \sqrt{E_i}}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right),$$

где E – кинетическая энергия фотоэлектрона; i – определяемый элемент; m – общее число элементов.

Для близких по энергиям фотоэлектронных линий используют упрощенную формулу:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i}{\sigma_i} \right).$$

1.1.6. Возможности метода и его применение

Метод РФЭС позволяет проводить неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела. РФЭС – метод интегрального анализа (диаметр рентгеновского пучка 1 см²). Однако современные РФЭС-спектрометры комплектуют острофокусными рентгеновскими трубками с диаметром пучка 100 – 500 мкм, что дает возможность применять РФЭС для локального анализа. Определять можно любые элементы от Li до U. По положению линий в электронном спектре можно однозначно идентифицировать элементы, а по интенсивности линий – определять их содержание [1].

Известно, что при образовании химической связи между атомами происходит перераспределение электронной плотности в соответствии с относительными значениями их электроотрицательности. Это приводит к характеристическому изменению энергий связи электронов в атоме и сдвигу фотоэлектронных линий в РФЭ-спектре, так называемому химическому сдвигу. По величине этого сдвига можно судить о химическом окружении

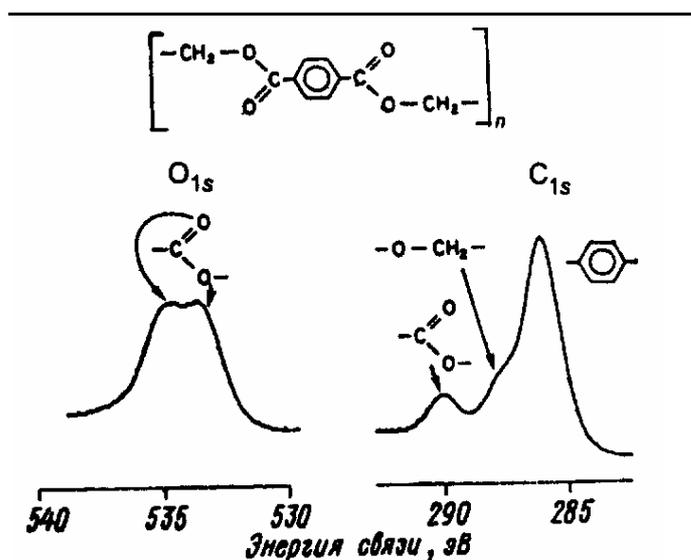


Рис. 4. «Тонкая структура» спектра С 1s- и О 1s-уровня поверхности полиэтилентерефталата [3].

атомов определяемого элемента. Существует эмпирическая зависимость величины химического сдвига от степени окисления: при увеличении степени окисления на единицу происходит сдвиг спектра на 1 эВ в сторону больших энергий связи [3]. На рис. 4 изображены спектры С 1s- и О 1s-уровня поверхности полиэтилентерефталата. Видно, что изучение тонкой структуры этих спектров позволяет однозначно судить о химическом окружении атомов, характере связи, степени окисления и структуре молекулы [2]. Метод РФЭС позволяет изучать распределение элементов по глубине с шагом 0,5–1,0 нм. Для этого либо используют спектрометры с угловым разрешением, позволяющие детектировать электроны, выходящие с поверхности образца под разными углами (и соответственно с разных глубин), либо стравливают с постоянной скоростью *in situ* поверхностные слои образца низкоэнергетическим пучком ионов инертного газа (обычно аргона) [2].

Методом РФЭС можно анализировать поверхности самых разных неорганических и органических материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров и др. Анализируемый образец должен быть устойчив к воздействию сверхвысокого вакуума и обладать поверхностной проводимостью. Метод РФЭС используют для решения проблем микроэлектроники, гетерогенного катализа и т. д. (в том числе для анализа материалов высоких технологий).

Для РФЭС нижняя граница определяемых содержаний – 0,01–0,1 % атомн. (в абсолютных единицах – 1–10 нг или 0,01–0,05 монослоя) [5]. Относительное стандартное отклонение результатов РФЭ-анализа, как правило, не превышает 0,15–0,2 [1].

1.1.7. Место РФЭС в анализе поверхности

РФЭС, относящаяся к методам анализа поверхности твердого тела, занимают особое место в современной аналитической химии. Обусловлено это рядом причин, и прежде всего спецификой объекта анализа, его уникальностью и сложностью.

Во-первых, поверхность твердого тела – это граница раздела фаз. А процессы в фазах и на границе раздела фаз протекают по-разному. Кроме того, термином «поверхность» обозначают верхний слой толщиной всего в несколько атомов. Это означает, что, с одной стороны, метод анализа должен обладать малой глубиной отбора аналитической информации, а с другой стороны, в формировании аналитического сигнала будет принимать участие лишь незначительная доля определяемого компонента [1].

Вторая причина – особенности количественного анализа поверхности твердого тела. Анализ проводят без разрушения (или при незначительном разрушении) поверхности образца, предварительного разделения и концентрирования компонентов. При этом влияние матричных эффектов приводит к заметному искажению результатов анализа. Величина аналитического сигнала определяется большим числом факторов. Приготовление образцов сравнения сопряжено со значительными трудностями, а в ряде случаев просто невозможно. Поэтому количественный анализ поверхности и поверхностных слоев твердого тела обычно проводят с использованием специальных уравнений, содержащих теоретически рассчитанные параметры [5].

Третья причина – область применения методов анализа поверхности твердого тела. Прежде всего это методы исследования. Подавляющее большинство методов составляют спектроскопические, дифракционные методы, методы, основанные на рассеянии электромагнитного излучения, электронов и ионов. Совместное использование 3–4 методов анализа поверхности позволяет провести комплексное всестороннее изучение объекта: элементный, фазовый, структурный анализ, определение электронной структуры, магнитных свойств поверхности и т. д. Поэтому эти методы характеризуются высокой наукоемкостью и соответственно стоимостью анализа.

РФЭС – это классический метод анализа поверхности твердого тела. С каждым годом возрастает число новых методов, расширяющих возможности РФЭС. Анализ поверхности и поверхностных слоев твердого тела – интенсивно развивающееся направление современной аналитической химии [1-3, 6].

1.2. Имплантация химически активных ионов в металлы

Метод ионной имплантации химически активных ионов заключается в бомбардировке поверхности вещества пучком ионов с энергиями 1-5 кэВ. В результате ионной им-

плантации происходит изменение состава и физико-химических свойств поверхностных слоев [4, 6]. При имплантации ионов кислорода в переходные металлы образуются оксиды [7-10]. Метод ионной имплантации позволяет с высокой степенью точности путем варьирования кинетической энергии ионов и дозы облучения управлять процессом окисления.

С целью исключения негативного влияния атмосферного кислорода на состав поверхностных слоев имплантированных кислородом металлов, в работах [8, 9] была предложена методика, позволяющая проводить очистку поверхности ионами аргона, ионную имплантацию кислорода и анализ фазового состава поверхности методами РФЭС в среде сверхвысокого вакуума без демонтажа образца.

Исходные образцы поликристаллического молибдена, полученные методом электронно-лучевой плавки, с содержанием примесей $O \leq 0,002\%$ и $C \leq 0,005\%$ подвергали механической шлифовке, полировке и электрополировке. Затем образцы помещали в камеру предварительной подготовки электронного спектрометра LHS-10, где в течение 30 минут проводили травление поверхности ионами аргона с энергией 3 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см^2 при остаточном давлении $\leq 10^{-4} \text{ Па}$ с целью окончательной очистки от загрязнений. После этого проводили имплантацию ионов кислорода в исследуемые образцы. Дальнейшие исследования поверхности проводили методом РФЭС после перемещения образцов через вакуумный шлюз в камеру анализа электронного спектрометра LHS-10 [8, 10].

2. Математическая обработка спектров

2.1. Исходные данные

Рентгеноэлектронные спектры основных уровней Mo $3d$ были измерены на спектрометре LHS-10 согласно методике, предложенной в работах [8, 9]. Доза имплантированных ионов кислорода составляла 10^{16} – 10^{18} см⁻², а энергия имплантации 1 кэВ. Спектры получены с использованием MgK α -излучения ($E=1253,6$ эВ) в вакууме при давлении остаточных газов ниже 10^{-7} Па. Калибровку анализатора энергий проводили по линии Au $4f_{7/2}$ с энергией связи ($E_{св}$) 83,9 эВ. Инструментальное разрешение для этой линии составляло 0,9 эВ. Точность определения $E_{св}$ 0,1 эВ, толщина анализируемого слоя, определяемая глубиной выхода фотоэлектронов, равнялась приблизительно 3 нм.

2.2. Обработка рентгеноэлектронных спектров

Методика математической обработки спектров основана на моделировании тонкой структуры измеренных спектров, полученных на спектрометре LHS-10. Моделирование проводилось набором кривых, параметры которых (полная ширина на половине высоты (ПШПВ), положение центра пика) известны.

2.2.1. Оцифровка рентгеноэлектронных спектров

Первым этапом обработки спектров являлось их представление в цифровом виде.

Спектры, измеренные на спектрометре LHS-10, представляли собой кривые на масштабной бумаге. Для получения возможности обработки, их необходимо перевести в цифровой вид, что было осуществлено путем их сканирования и преобразования с помощью программного обеспечения Microcal™ Origin 6.0. Таким образом было получено семь оцифрованных спектров, соответствующих чистой поверхности молибдена и поверхности молибдена после облучения различными дозами ионов кислорода. Затем было проведено вычитание тангенциального фона. Существуют различные способы вычитания фона [11], среди которых тангенциальный является наиболее простым и чаще всего используют именно его. Суть его заключается в проведении касательной к крыльям пика. Таким образом, касательная и будет являться линией фона.

2.2.2. Подбор параметров

Рентгеноэлектронный спектр Mo $3d$ -уровня поликристалла молибдена представлен спин-дублетом, состоящим из пиков Mo $3d_{5/2}$ и Mo $3d_{3/2}$. Каждый пик имеет характерные

параметры – интенсивность, ПШПВ, положение центра пика. Современными квантово-химическими расчетами показано [12, 13], что пики следует рассматривать как суперпозицию гауссовой и лоренцевой составляющих. Использование для описания пика только гауссиан не дает удовлетворительного результата (рис. 5, а). Для более точной аппроксимации вводят лоренцевую составляющую (рис. 5, б). Поэтому используя данные Таблицы 1, был проведен подбор доли каждой составляющей для каждого пика в дублете.

Таблица 1. Сводная таблица по спектральным линиям Мо 3d-уровня [14,15].

Соединение	Есв, эВ		Dc-0, эВ	ПШПВ, эВ		I(Мо 3d _{3/2})/ I(Мо 3d _{5/2})
	Мо 3d _{5/2}	Мо 3d _{3/2}		Мо 3d _{5/2}	Мо 3d _{3/2}	
Мо	227,8	230,95	3,15	1,2	1,5	0,62
МоО ₂	229,1	232,2	3,1	1,7	2,0	0,76
МоО ₃	232,4	235,6	3,2	1,4	1,5	0,65
МоО _x	231,2	234,3	3,1	1,5	1,7	0,7

В таблице 1 указаны также отношения интенсивностей двух линий, что как следует из квантово-химических расчетов, характеризует спин-дублет,. Из расчетов известно, что неопределенность времени жизни для уровня Мо 3d_{3/2} больше, чем для уровня Мо 3d_{5/2}, что объясняет больший вклад лоренцевой формы линии для Мо 3d_{3/2}.

Формула, задающая гауссову кривую, может быть представлена в виде:

$$Y = A \times \exp\left(-0.5 \frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right),$$

где А – интенсивность пика в его центре, x_c – центр пика, w - ширина пика у основания (2w = ПШПВ/√ln(4)). Для лоренцевой кривой формула имеет вид:

$$Y = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2},$$

где А – высота пика в его центре, x_c – центр пика, w – ширина пика на полувысоте.

Используя различные комбинации двух форм кривых, а также учитывая отношение высот пиков, был проведен подбор параметров - вкладов каждой формы линии в каждый пик спин-дублета. Для уровня Мо 3d_{5/2} и Мо 3d_{3/2} вклад гауссовой линии составил 0,7 и 0,35, а лоренцевской 0,3 и 0,65 соответственно. Также при анализе спектра чистого молибдена был произведен поиск поправочных коэффициентов, учитывающий различные вклады форм линий в каждый пик спин-дублета (рис 5, б).

В связи с отсутствием информации о ширине лоренцевой составляющей пиков, было сделано предположение о том, что ширина гауссовой и лоренцевой составляющих одинакова.

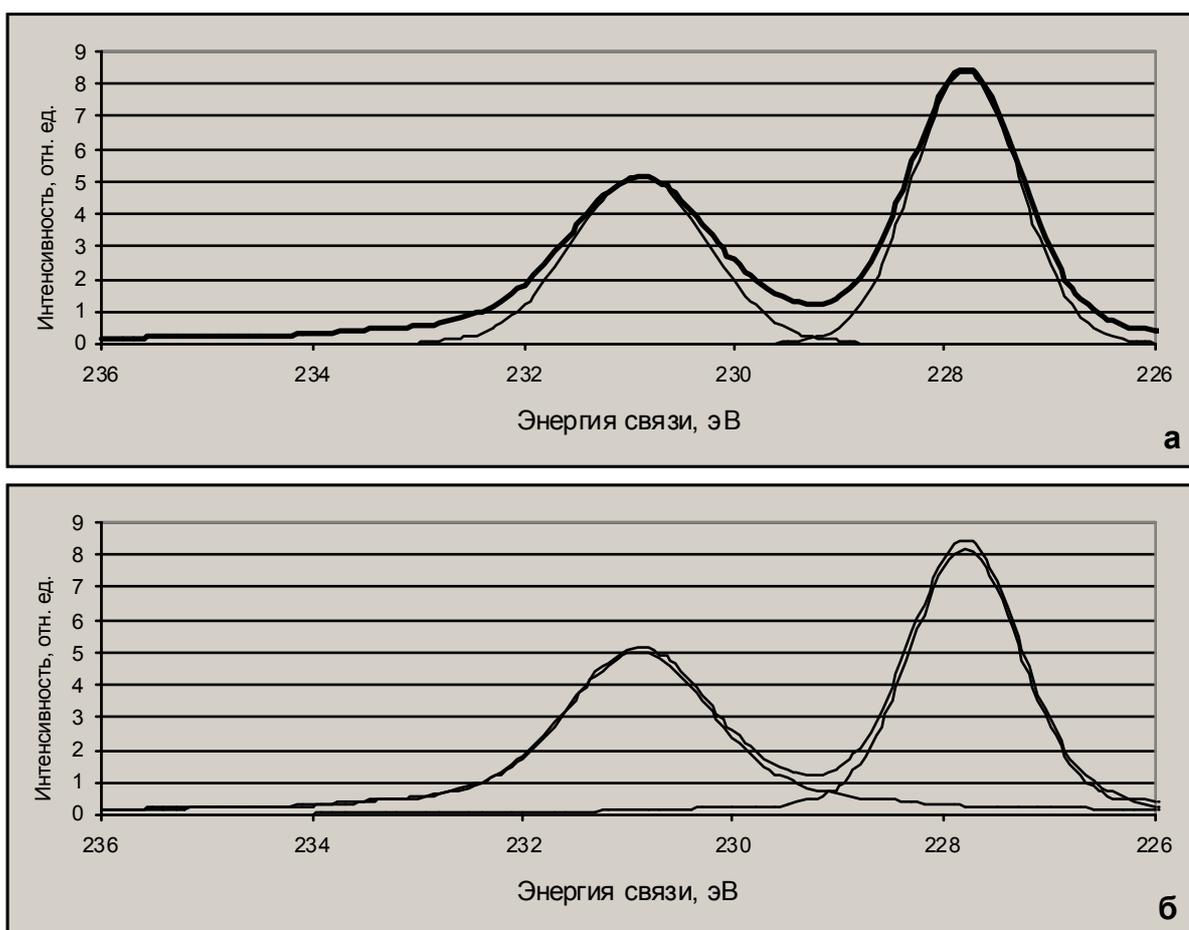


Рис. 5. Спин-дублет Mo 3d-уровня поликристаллического молибдена: а - аппроксимация кривыми, имеющими только гауссову составляющую; б - аппроксимация кривыми, являющимися смесью гауссовых и лоренцевых кривых.

2.2.3. Рентгеноэлектронные спектры многофазных оксидных систем

При ионной имплантации кислорода рентгеноэлектронные спектры Mo 3d-уровня претерпевают существенные изменения. Для них характерны сложная мультиплетная структура и асимметрия формы, что свидетельствует о наличии нескольких зарядовых состояний в поверхностных слоях имплантированных образцов. Деконволюция таких спектров показывает наличие MoO_2 , MoO_x ($2 < x < 3$) и MoO_3 . Пики сдвинуты относительно пиков чистого металла в сторону больших энергий связи, что обусловлено явлением химического сдвига, описанного ранее. В результате спектр представляет собой довольно сложную огибающую.

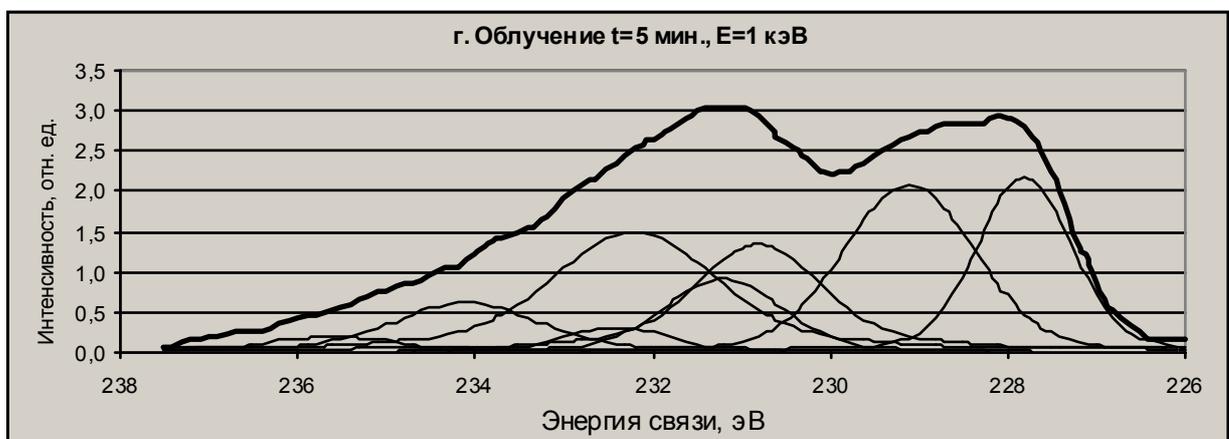
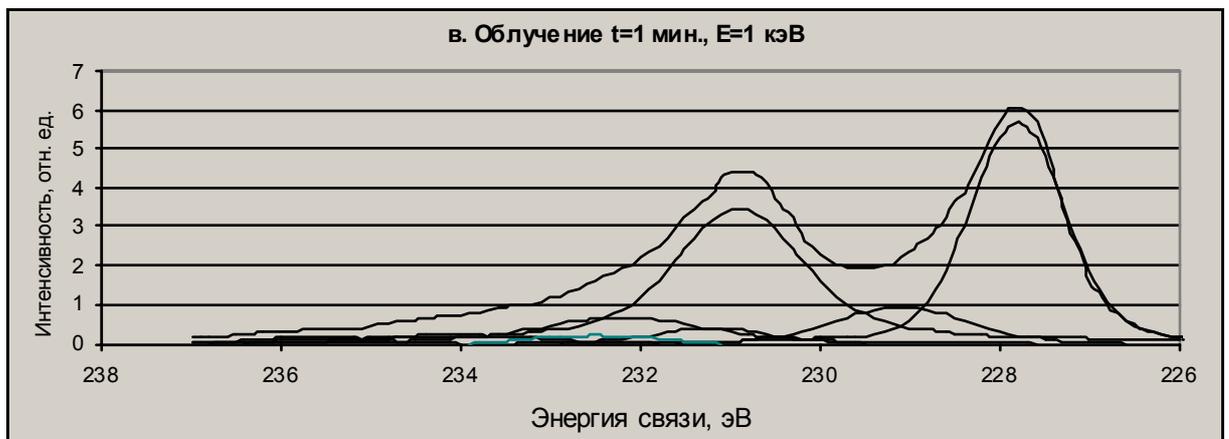
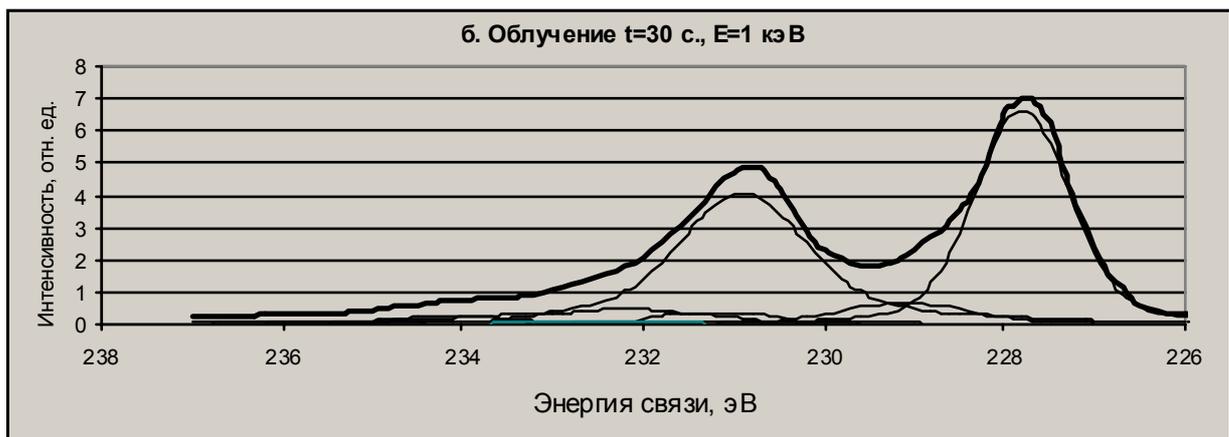
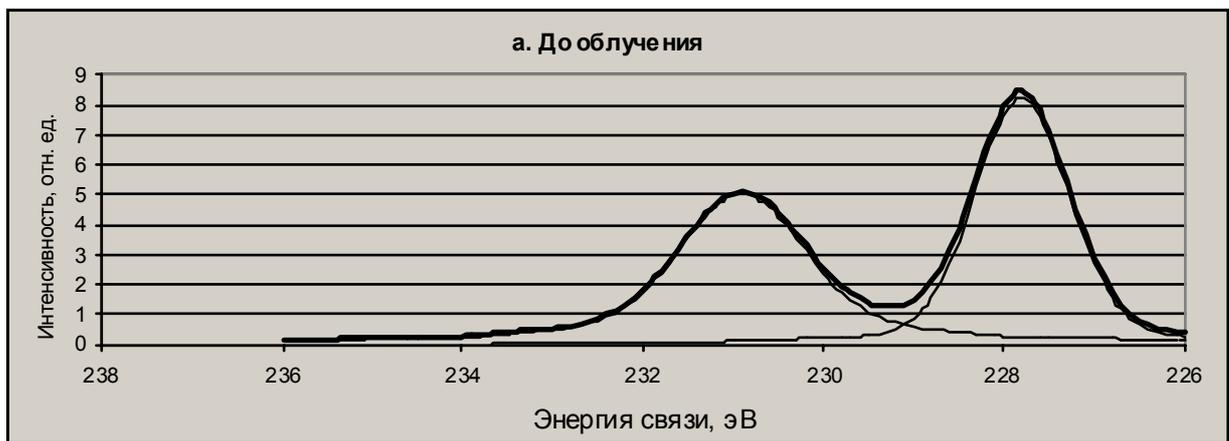
3.2.4. Деконволюция рентгеноэлектронных спектров

Деконволюция всех спектров, проводилась в Microsoft Excel. Для этой цели данные, полученные после оцифровки в Origin, переносили в Excel. Затем проводили построение кривых с заданными параметрами. Все параметры (ПШПВ, положения пиков, а также соотношения интенсивностей пиков в спин-дублетах) известны и фиксированы.

Изменяемой являлась лишь интенсивность пиков Mo $3d_{5/2}$ для различных фаз (как металла, так и его оксидов). Деконволюцию рентгеноэлектронных спектров, имеющих сложную тонкую структуру, проводили путем подбора коэффициентов для каждого из четырех пиков до наилучшего приближения модельной огибающей к огибающей, полученной экспериментально. Критерием точности подбора параметров являлась сходимость по площадям модельных кривых и кривых, полученных экспериментально; при моделировании значение выражения $\Delta S = |S_{\text{эксп}} - S_{\text{мат.моделир}}|$, где $S_{\text{эксп}}$ – площадь под экспериментальной кривой, $S_{\text{мат.моделир}}$ – площадь под модельной кривой, являющегося разностью площадей под экспериментальной и модельной кривыми, устремляли к нулю. При аппроксимации пиков пиками, имеющими только гауссову составляющую, относительная разность площадей $\Delta S/S_{\text{эксп}}$ для чистой поверхности молибдена (рис. 5, а) составила 18,5%. В случае же аппроксимации пиков смесью гауссиан и лоренциан относительная разность составила 1,2%. Моделирование пиков смесью составляющих дает более точную аппроксимацию экспериментального спектра. При моделировании остальных рентгеноэлектронных спектров относительная разность площадей не превышала 2%.

При представлении спектров, записанных в аналоговой форме, в цифровой форме возникает систематическая погрешность, связанная с невозможностью точно перенести спектр, с аппроксимацией фона прямой. Точно погрешность оценить не предоставляется возможным.

Деконволюция всех экспериментальных спектров приведена на рис. 6.



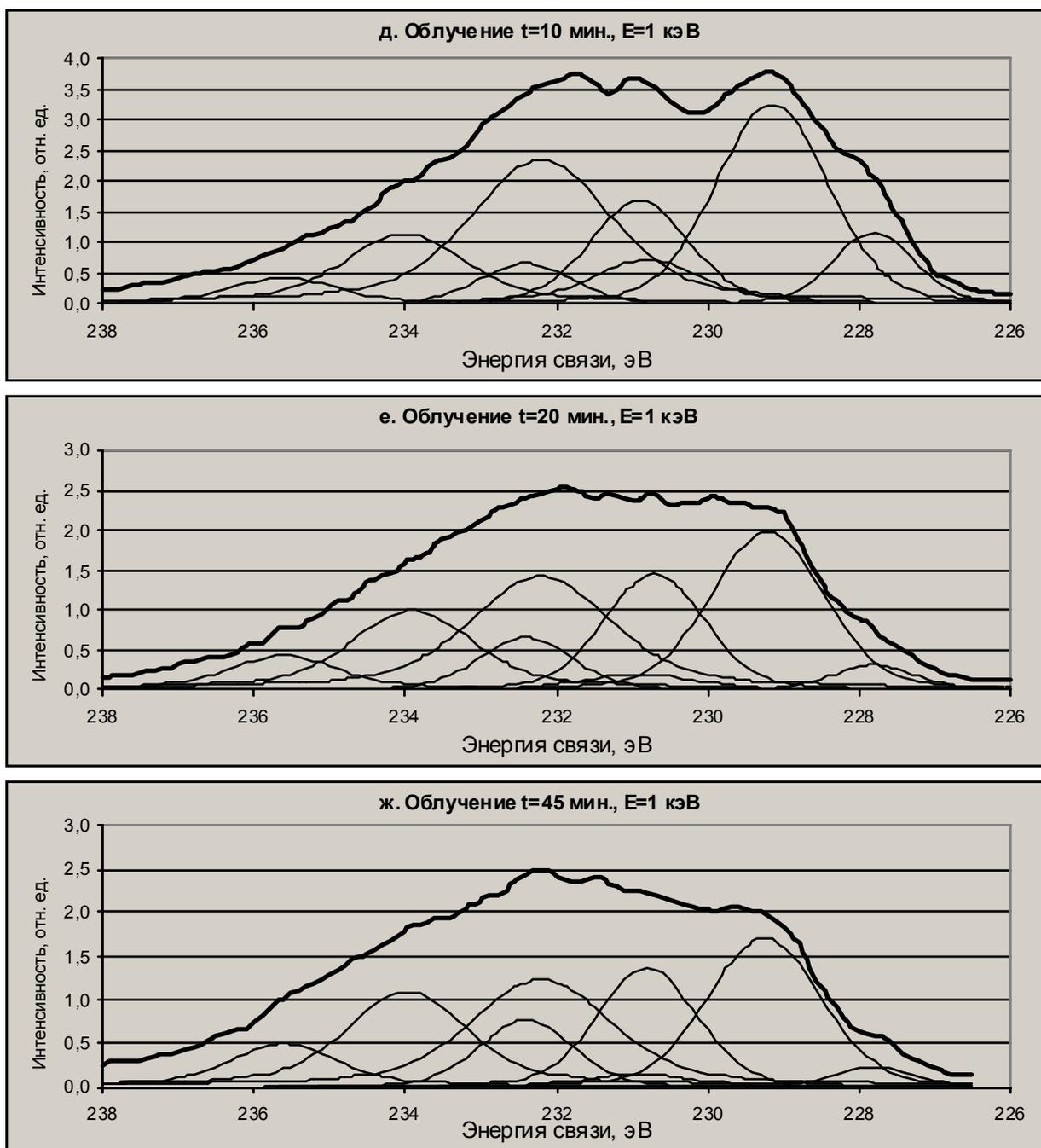


Рис. 6. Рентгеноэлектронные спектры поверхности молибдена до (а) и после облучения низкоэнергетическими ионами кислорода.

4. Количественное рентгеноэлектронное определение фазового состава поверхности окисленного молибдена

Разработанная методика математической обработки спектров была апробирована при исследовании многофазных оксидных систем молибдена. В силу линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации атомов, фазовый состав рассчитывается по формуле:

$$n_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i},$$

где n_i – содержание i -го компонента ; I_i – интенсивность пика i -го компонента, в рассматриваемом случае пика Mo $3d_{5/2}$ в свободном состоянии и в виде оксидов.

Результаты количественного фазового анализа приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Фазовый состав образцов молибдена после ионной имплантации кислорода.

Фазовый состав, %	Время облучения, мин.						
	0	0,5	1	5	10	20	45
Mo	100,0	84,2	78,0	39,2	16,9	7,0	5,6
MoO ₂	0,0	8,9	13,4	38,5	48,6	45,2	42,2
MoO _x	0,0	4,9	5,4	5,6	9,6	14,8	18,8
MoO ₃	0,0	2,0	3,2	16,8	24,9	33,0	33,4

Графически зависимость фазового состава поверхности от времени облучения ионами кислорода представлена на рис. 7. Как видно из этого рисунка, фазовый состав по-

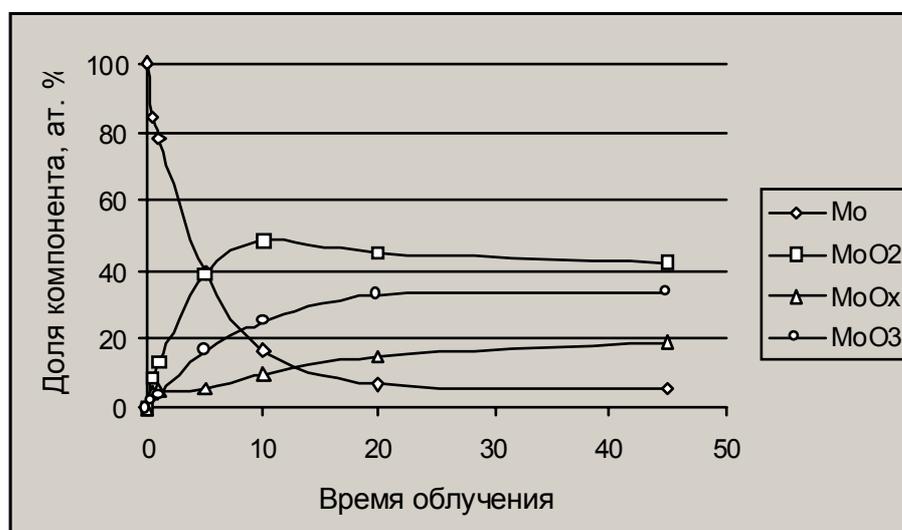


Рис. 7. Зависимость фазового состава поверхности молибдена от времени облучения ионами кислорода по данным РФЭС.

верхности существенным образом зависит от времени облучения; с увеличением времени ($t > 20$ мин.) состав меняется слабо, что, возможно, свидетельствует об установлении межфазного равновесия при бомбардировке ионами кислорода [9, 10, 16-18].

Таким образом, разработанная методика позволяет с точностью $\pm 0,5\%$ определять фазовый состав поверхности.

Выводы

1. Разработана методика математической деконволюции рентгеноэлектронных спектров для определения количественного фазового состава многокомпонентных систем.
2. Проведена апробация разработанной методики на примере многофазных оксидных системах молибдена, полученных методом ионной имплантации низкоэнергетических ионов кислорода.
3. Показано, что наилучшей аппроксимацией спин-дублетных рентгеноэлектронных спектров является смесь гауссовой и лоренцевой составляющих.
4. Подобраны параметры аппроксимации (вклады гауссовой и лоренцевой составляющих) спектров Mo 3d-уровня.
5. Изучено изменение фазового состава поверхности молибдена от времени облучения низкоэнергетическими ионами кислорода.

Список литературы

1. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. Учеб. для вузов/Под ред. Золотова Ю. А. М.: Высшая школа, 1999. С. 258–264.
2. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии./Под ред. Бриггса Д. и Сиха М. П. М.: Мир, 1987. 600 С.
3. Методы анализа поверхности/Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979. 582 С.
4. Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Справочник/Под ред. Самсонова Г. В. М.: Атомиздат, 1975. 320 С.
5. Powell C.J., Jablonski A., Tilinin I.S., Tanuma S., Penn D. R.// J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 98-99. P. 1–15.
6. Алов Н.В./ Тез. докл. I нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-97). Москва-Дубна, Россия, 1997. С. 461.
7. Harper J. M. E., Cuomo J. J., Kaufman H. R.// J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. 21. № 3. P. 737-756.
8. Kelly R.// Rad. Effects. 1982. V. 64. № 1-4. P. 205-220.
9. Алов Н. В., Леонов М. П.// Физика и химия обработки материалов. 1986. Т. 6. № 6. С. 94-97.
10. Алов Н. В., Петров Г. Б., Григорьев Г. А.// Доклада Академии наук СССР. 1987. V. 294. P. 623-626.
11. Murali S.// J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1997. V. 83. P. 143–150.
12. Seah M. P. // Ibid. 1995. V. 71. P. 191–204.
13. Seah M.P., Spencer S. J., Bodino F., Pireaux J. J.// Ibid. 1997. V. 87. P. 159–167.
14. Werfel F., Minni E.// Solid State Physics. 1983. V.16. № 31. P. 6091-6100.
15. Bauer E., Poppa H.// Surf. Sci. 1979. V. 88. №1. P. 34.
16. Alov N.V./ 11. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA 11). Leipzig, Germany, 2000. Book of Abstracts. P. p.46.
17. Alov N.V./ 16th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM XVI). Vienna, Austria, 2001. Book of Abstracts. P. 65.
18. Alov N.V./ 9th European Conference on the Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 01). Avignon, France, 2001. Book of Abstracts. P. 123.